



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11228902 A**(43) Date of publication of application: **24.08.99**

(51) Int. Cl.

**C09D127/16**  
**C08K 5/09**  
**C08K 5/36**  
**C08L 27/16**  
**C09J127/16**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/62**  
**/(C08L 27/16 , C08L 33:06 )**

(21) Application number: **10034755**(22) Date of filing: **17.02.98**(71) Applicant: **ELF ATOCHEM JAPAN KK**

(72) Inventor: **OHASHI KAZUYOSHI**  
**MIYAKI YOSHIYUKI**

**(54) METHOD TO ADHERE VINYLIDENE FLUORIDE  
 RESIN TO METALIC BASE MATERIAL,  
 ELECTRODE STRUCTURE AND ITS  
 PREPARATION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a metal-adhesive vinylidene fluoride resin composition without reducing its solvent resistance and its mechanical and thermal characteristics by adding and blending a (meth)acrylate resin composition (B) having bondability or compatibility to metals and an organic compound (C) having a specific functional group with a vinylidene fluoride resin (A).

**SOLUTION:** Component A is selected from a vinylidene fluoride homopolymer, a copolymer (the composition ratio of vinylidene fluoride is 50-98 wt.%) of vinylidene fluoride and another monomer (e.g. tetrafluoro ethylene) which is copolymerizable with vinylidene fluoride. A functional group having bondability or compatibility for Component B is a carboxylic acid group, an epoxy group or the like. A specific functional group for Component C is a mercapto group, thioether group, a carboxylic acid group or a carboxylic acid anhydride group. The formulation ratio is 0.5-50 pts.wt. of Component B and 0.01-5 pts.wt. of Component C based on 100 pts.wt. of Component A.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228902

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 127/16

C 0 9 D 127/16

C 0 8 K 5/09

C 0 8 K 5/09

5/36

5/36

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

C 0 9 J 127/16

C 0 9 J 127/16

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-34755

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 592223186

エルフ・アトケム・ジャパン株式会社  
東京都千代田区紀尾井町3番23号

(72) 発明者 大橋 和義

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地  
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都  
テクニカルセンター内

(72) 発明者 宮木 義行

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地  
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都  
テクニカルセンター内

(54) 【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法、電極構造体、およびその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損なうことなくポリフッ化ビニリデン系樹脂の金属接着性を改良する方法を提供し、さらに該方法を電池用電極構造体の結着剤に用いることにより、電極活性物質層と集電体との接着性を向上させ、性能の優れた非水系電池を得ることを目的とする。

【構成】 フッ化ビニリデン系樹脂を金属基材へ接着するに際し、(a) フッ化ビニリデン系樹脂、(b) 金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系またはメタクリル系重合体、(c)メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する有機化合物をフッ化ビニリデン樹脂に添加・混合することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法、集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極において、該接着方法を用いて作製された電極、および該電極を用いた非水系電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化ビニリデン系樹脂を金属基材へ接着するに際し、(a) フッ化ビニリデン系樹脂 1 0 0 重量部に対して、(b) 金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系およびメタクリル系重合体から選ばれる少なくとも 1 種類の重合体あるいはそれらを含むアクリル系あるいはメタクリル系樹脂組成物 0. 5 ~ 5 0 重量部、(c) メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する有機化合物 0. 0 1 ~ 5 重量部をフッ化ビニリデン樹脂に添加・混合することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 2】 フッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデン単独重合体である請求項 1 記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 3】 フッ化ビニリデン系樹脂が、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、および三フッ化塩化エチレンから選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分の比率が 5 0 ~ 9 8 重量%である請求項 1 記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 4】 フッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデン単独重合体 1 ~ 9 9 重量%と請求項 3 記載のフッ化ビニリデン系共重合体樹脂 9 9 ~ 1 重量%の混合物である請求項 1 記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 5】 フッ化ビニリデン系共重合体樹脂の室温での曲げ弾性率が 1 0 0 0 M P a 以下である請求項 4 記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

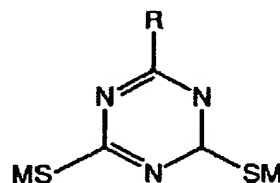
【請求項 6】 b 成分が、カルボン酸基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有す

る請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 7】 c 成分として用いる有機化合物が一分子中に複数個のメルカプト基をもつ有機化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 8】 c 成分として用いる有機化合物が少なくとも 1 つのチオエーテル基およびカルボン酸基、カルボン酸無水物、エステル基あるいはアミド基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基をもつ有機化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 9】 c 成分として用いる有機化合物が次式【化 1】



(1)

【ただし、RはOR<sub>1</sub>、SR<sub>1</sub>、またはNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同一または相異なって、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、またはアルキルアリール基を示す。)、Mは水素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。】で表される 2 - 置換 - 4, 6 - ジメルカプト - 1, 3, 5 - トリアジン誘導体を添加・混合することとする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 1 0】 c 成分として用いる有機化合物が次式【化 2】



【ただし、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は炭素数 2 ~ 2 0 の炭化水素基、m と n はそれぞれ同一または異なり 1 ~ 4 の整数】で表されるチオエーテルカルボン酸あるいはその無水物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法。

【請求項 1 1】 集電体の少なくとも一面に、(a) フッ化ビニリデン系樹脂 1 0 0 重量部に対して、(b) 金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系およびメタクリル系重合体から選ばれる少なくとも 1 種類の重合体あるいはそれらを含むアクリル系あるいはメタクリル系樹脂組成物 0. 5 ~ 5 0 重量部、(c) メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する有機化合物 0. 0 1 ~ 5 重量部を有機溶媒に溶解してなる溶液と電極活性物質を混合して

なるスラリーを塗布し、有機溶媒を揮散させることを特徴とする電極構造体の作製方法。

【請求項 1 2】 フッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデン単独重合体である請求項 1 1 記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 3】 フッ化ビニリデン系樹脂が、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、および三フッ化塩化エチレンから選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分の比率が 5 0 ~ 9 8 重量%である請求項 1 1 記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 4】 フッ化ビニリデン系樹脂が、フッ化ビニリデン単独重合体 1 ~ 9 9 重量%と請求項 1 3 記載のフッ化ビニリデン系共重合体樹脂 9 9 ~ 1 重量%の混合

物である請求項 1 1 記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 5】 フッ化ビニリデン系共重合体樹脂の室温での曲げ弾性率が 1 0 0 0 M P a 以下である請求項 1 4 記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 6】 b 成分が、カルボン酸基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 7】 c 成分として用いる有機化合物が一分子中に複数個のメルカプト基をもつ有機化合物である請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 8】 c 成分として用いる有機化合物が少なくとも 1 つのチオエーテル基およびカルボン酸基、カルボン酸無水物、エステル基あるいはアミド基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基をもつ有機化合物である請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 1 9】 c 成分として用いる有機化合物が請求項 9 に記載の構造式 1 で表される 2 - 置換 - 4 , 6 - ジメルカプト - 1 , 3 , 5 - トリアジン誘導体である請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 2 0】 c 成分として用いる有機化合物が請求項 1 0 に記載の構造式 2 で表されるチオエーテルカルボン酸あるいはその無水物である請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 2 1】 電極活性物質 1 0 0 重量部に対して使用される a 成分と b 成分の合計が 1 ~ 5 0 重量部である請求項 1 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の電極構造体の作製方法。

【請求項 2 2】 請求項 1 1 ~ 2 1 のいずれか記載の方法で作製される電極構造体。

【請求項 2 3】 正極、負極、およびそれら両極間に配置されたセパレータ層からなり、該正極および負極の少なくとも一方が請求項 2 2 記載の電極構造体からなる非水系電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ化ビニリデン樹脂とこれと元来非接着性の金属とを接着・積層させる方法に関し、耐腐食性、耐候性、あるいは耐薬品性が要求される鋼管ライニング、化学プラント部品、電池等の電極のバインダー等に応用される。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン系共重合体樹脂は、耐候性や耐薬品性等の優れた溶融成形ができるフッ素系樹脂として、塗料や電気・電子部品、鋼管ライニング、化学プラント部品、耐候防汚フィルム等に用いられている。しかし他材料との接着性が殆

どないため、他素材との複合や改質が出来にくい欠点があった。

【 0 0 0 3 】 そのため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂にカルボン酸基を導入して親水性の付与、接着性、染色性分散性等の向上、架橋部位の導入等の試みが種々なされた。例えば、カルボン酸基の導入方法として、アクリル酸、メタクリル酸エステルあるいはこれらのエステル類のごとくカルボン酸基もしくはこれに変換可能な基を有する単量体をフッ化ビニリデンモノマーと共重合せしめて直接導入する方法（特許公報平 2 - 6 0 4 号、他）が公知である。

【 0 0 0 4 】 しかしながら、カルボン酸基含有ポリフッ化ビニリデン系樹脂の製造に際して上記の手法を採用する場合には、含フッ素単量体等との共重合特性の面からカルボン酸基含有単量体として複雑な製造工程を要する特殊なものを使用しないと重合速度が著しく低下したり、低分子量物しか得られなくなる場合があり、さらに、共重合成分の導入により、重合体本来の特性が得られなくなる場合があるなどの難点があった。

【 0 0 0 5 】 さらに、公開特許公報昭 5 0 - 4 1 7 9 1 号には、電離性放射線照射下にカルボン酸基含有フッ素単量体をグラフトさせる方法が開示されているが、該方法においては放射線の取り扱いという工業的な困難さに加えて、重合体主鎖の分解あるいは架橋反応の併発という難点があった。このように、含フッ素重合体について試みられた従来の例においては、いずれも工業的な実施に際して困難を伴うものであった。

【 0 0 0 6 】 一方、近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコン等のポータブル機器に用いられるようになったリチウム二次電池においては、その負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングするコークスやグラファイト等の炭素質材料が用いられ（公開特許公報昭 6 2 - 9 0 8 6 3 号）、正極活性物質としては、マンガン酸化物、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属酸化物、さらにこれらとリチウムとの複合化合物（例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムマンガン酸化物）などが用いられている。これらの場合、通常、粉体状の電極活性材料に結着剤を適量添加した混合物に溶媒を混ぜてペースト状にしたものを集電体に塗布、乾燥後圧着させて電極が得られる。

【 0 0 0 7 】 このような二次電池の電極に用いる結着剤には、電解液に用いられる有機溶媒に対する耐性と電極反応によって生じる活性種への耐性が要求され、さらに電極を作製する工程上、特定の溶媒への溶解性も必要である。これらを満足する結着剤として、多くの場合、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）樹脂が用いられる。しかしながら、P V D F 樹脂は元来金属との接着性が悪く、負極と正極いずれの場合も、活性物質を集電体に圧

着させた後、集電体と活性物質との接着力が十分でないために、活性物質が集電体から剥離し易く、電池のサイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0008】集電体と電極活性物質との接着性を改善する方法として、集電体表面を粗面化することが提案されたが（公開特許公報平5-6766号）、これにおいても接着性は十分とは言えず、さらなる改良が求められている。また、フッ化ビニリデンとカルボン酸基を有するモノマーとの共重合体（公開特許公報平6-172452号）が提案されたが、通常、フッ素系モノマーとカルボン酸基を有する他のモノマーとの共重合は容易でなく、量産化が困難で実用的とは言えない。さらに、メルカプト基等を有する含硫黄有機化合物をペースト状の電極合剤に添加する方法（公開特許公報平9-82311号および同平9-82314号）、官能基を有するアクリル樹脂とPVDf系共重合体のいずれかまたは両方をPVDf樹脂に混合して結着剤として用いる方法（公開特許公報平9-199132号、同平9-199134号、および同平9-199130号）が提案されたが、これらの方法で得られるものよりさらに強い接着性が求められている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損なわずに、しかも、簡便な方法で金属接着性を導入した金属接着性フッ化ビニリデン系樹脂組成物を提供し、さらに該組成物を電池用電極の結着剤に用いることにより電極活性物質と集電体との接着性を向上させた電極構造体を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ化ビニリデン系樹脂、金属に対して結合性あるいは親和性を有する官能基を持つアクリル系または／およびメタクリル系重合体、およびメルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する有機化合物の3つの成分から特定の組成比で構成される組成物が金属材料に対して接着性を示すことを発見し、これらの性質がPVDf系樹脂と金属からなる複合材料の製造に有用であるばかりでなく、電極活性物質を集電体に安定に固定するために用いられるバインダーとしても有用であることを見出した。

【0011】即ち、本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂を金属基材へ接着するに際し、（a）フッ化ビニリデン系樹脂、（b）金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系およびメタクリル系重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体あるいはそれらを含むアクリル系あるいはメタクリル系樹脂組成物、（c）メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも

1つの官能基を有する有機化合物をフッ化ビニリデン樹脂に添加・混合することの特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法に関する。

【0012】ここでいうフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデン単独重合体（ホモポリマー）およびフッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体（フッ化ビニリデン系共重合体）から選ぶことができ、単独で用いても2種以上の樹脂を混合して用いてもよい。

【0013】このようなフッ化ビニリデン系共重合体は、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分比率が50～98重量%であればよく、さらに望ましくは、75～96重量%である。ここでフッ化ビニリデンと共重合可能な他のモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン等のフッ素系モノマーが望ましく、これらの1種又は2種以上を用いることができる。特に、フッ化ビニリデン単独重合体とフッ化ビニリデン系共重合体とを混合して用いる場合、フッ化ビニリデン系共重合体は、75～96重量%のフッ化ビニリデン成分比率で、室温（23℃）での曲げ弾性率が1000MPa以下で破断伸びが50%以上を示すものであることが望ましい。

【0014】これらフッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデンモノマーや他のモノマーを公知の懸濁重合法あるいは乳化重合法等（文献例、「フッ素樹脂ハンドブック」里川編、1990年、日刊工業新聞社）で重合することにより得られる。フッ化ビニリデンモノマーと他のモノマーとの共重合の方法としては、例えば、米国特許第4,076,929号、同第4,569,978号、および公開特許公報平6-336510号に記載されている。この場合、モノマー、連鎖移動剤、および重合開始剤の添加の方法を制御することにより得られる共重合体のモノマー組成分布を変化させることができる。公開特許公報平6-336510号には、重合段階でフッ化ビニリデン単独重合体と共重合体との混合物を得る方法が記載されており、これによって得られるポリマーは、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂として、好ましく用いられる。これら本発明に用いられるいずれのフッ化ビニリデン系ポリマーにおいても、230℃、2.16kg荷重下でのメルトフローレート（MFR）は0.003～300g/10分であることが望ましく、さらに望ましくは0.01～30g/10分である。

【0015】本発明においては、a成分として、フッ化ビニリデン単独重合体1～99重量%とフッ化ビニリデン系共重合体樹脂99～1重量%を混合して用いることもできる。これらの混合比により、樹脂の柔軟性や耐溶剤性などの特性が変化し（すなわち、フッ化ビニリデン系共重合体の割合を増やすことにより柔軟性が増し、一方溶剤による膨潤が大きくなる）、目的に応じて最適なものが使用される。

【0016】本発明のb成分として用いる金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系またはメタクリル系重合体は、アルキルアクリレートあるいはアルキルメタクリレートを主たる成分とする重合体であり、主鎖、側鎖、および末端の少なくとも1カ所に金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有する。このような重合体の例として、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種類のモノマーおよび金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するモノマーとから、ラジカル重合、イオン重合、配位重合などの方法により重合されるランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト重合体がある。

【0017】金属に対して結合性あるいは親和性を示すb成分が有する官能基としては、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基、エポキシ基（グリシジル基）、メルカプト基、スルフィド基、オキサゾリン基、フェノール基、エステル基等が挙げられる。

【0018】上記のアクリル系またはメタクリル系重合体の一例として、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するから選ばれる少なくとも1種類のモノマーとアルキルアクリレートおよび／あるいはアルキルメタクリレートとの共重合体がある。この場合、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が例示される。また、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、アルケニルコハク酸、アクリルアミドグリコール酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸アリル等の不飽和カルボン酸、および無水マレイン酸、無水アルケニルコハク酸などの不飽和カルボン酸無水物が例示される。

【0019】また、このようなアクリル系またはメタクリル系重合体においては、該重合体の50重量%以上がアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種類のモノマーから構成されることが望ましく、さらに望ましくは70～99重量%である。含有される金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基の量は、該アクリル系またはメタクリル系重合体1kgあたり0.01～2モルであることが望ましい。この重合体成分がアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種類のモノマーおよびカルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するモノマーとの共重合体である場合、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するモノマーの比率は当該共重合体の0.2～30重量%であることが望ましく、さらに望ましくは1～20重量%である。また、この構成成分として、分子鎖中に、上記以外に、スチレンなどのビニル系モノマーあるいはイミド化等の変成体

を含んでもよいが、これらの含量は該重合体の50重量%以下であり、望ましくは30重量%以下である。

【0020】本発明で用いるb成分は、特別な官能基を持たないアクリル系またはメタクリル系重合体と上述の金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系またはメタクリル系重合体とから構成される組成物であってもよい。

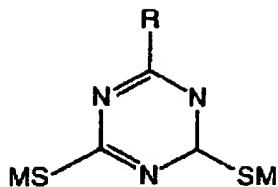
【0021】本発明でc成分として使用されるメルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する有機化合物は、b成分が高分子であるのに対して、比較的分子量の化合物である。その分子量範囲としては、5000以下、望ましくは2000以下、さらに望ましくは60～1000である。

【0022】これらのうちメルカプト基を有する含硫黄有機化合物としては、一分子中に複数個（2～6個）のメルカプト基をもつ有機化合物、あるいは少なくとも1つのメルカプト基および少なくとも1つのカルボン酸基をもつメルカプトカルボン酸類、あるいは少なくとも1つのメルカプト基および少なくとも1つのエステル基をもつメルカプトカルボン酸エステル類、あるいは少なくとも1つのメルカプト基および少なくとも1つのチオール基をもつメルカプトサルファイド類が好ましい。

【0023】これらのうち、一分子中に複数個のメルカプト基をもつ有機化合物としては、エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、ヘキサジチオール、ペンタエリスリチオール、ジメルカプトジエチルエーテル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、1, 5-または2, 7-ジメルカプトナフタレンなどがある。また、メルカプトカルボン酸類の例としては、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸がある。また、メルカプトカルボン酸エステル類の例として、β-メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、β-メルカプトプロピオン酸3-メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（β-チオプロピオネート）、ペンタエリスリテトラ（メルカプトプロピオン酸エステル）などのメルカプトプロピオン酸の誘導体、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸イソオクチル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）等のチオグリコール酸誘導体がある。メルカプトサルファイド類の例として、2, 2'-ジメルカプトジエチルサルファイド、ビス（2-メルカプトエチル）サルファイドがある。

【0024】また、c成分として、下記の構造式1で表される2-置換-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン誘導体も好んで用いられる。

【化3】



(1)

【ただし、RはOR<sub>1</sub>、SR<sub>2</sub>、NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同一または相異なって、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、またはアルキルアリール基を示す。)、Mは水

素、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。】で表される化合物である。  
 【0025】ここで、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、2-エチルヘキシル、ドデシル、あるいはオクタデシル基を、アルケニル基としては、アリルおよびオレイル基を、アリールアルキル基としては、ベンジル、メチルベンジル、フェニルエチル、あるいはフェニルプロピル基を、アリール基としては、フェニルあるいはナフチル基を、アルキルアリール基として、エチルフェニル、ブチルフェニル、オクチルフ\*

\*エニル、あるいは4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-  
t-ブチルフェニル基などを例示できる。

【0026】また、本発明でc成分として使用されるチオエーテル基を有する有機化合物は、チオエーテル基の他に、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、エステル基、アミド基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有することが望ましい。これらのうち、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するチオエーテルの例として、3, 3'-チオジプロピオン酸、カルボキシエチルチオコハク酸、カルボキシエチルチオコハク酸無水物、ヒドロキシエチルチオプロピオン酸がある。また、エステル基を有するチオエーテルの例として、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸ジオクタデシル、チオジプロピオン酸ジテトラデシル、チオジプロピオン酸ジドデシルがある。アミド基を有するチオエーテルの例として、ヒドロキシエチルチオプロピオンアミドがある。

【0027】本発明においては、特に、チオエーテル基を有する有機化合物として次式

【化4】

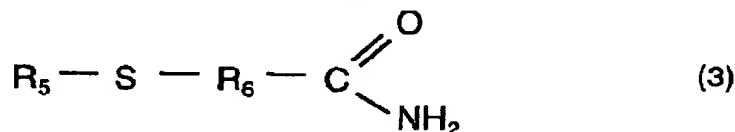


(ただし、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は炭素数2~20の炭化水素基、mとnはそれぞれ同一または異なり1~4の整数)で表されるチオエーテルカルボン酸あるいはその無水物が好んで用いられ、さらに好ましくはカルボキシエチルチオコ\*

※ハク酸とカルボキシエチルチオコハク酸無水物である。

【0028】アミド基を有するチオエーテルとしては、次式

【化5】



(ただし、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は炭素数2~20の炭化水素基)で表されるチオエーテルアミド類であり、例として、ヒドロキシエチルチオプロピオンアミドがある。

【0029】さらに、c成分として、カルボン酸基およびカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1つの官能基をもつ有機化合物も使用可能である。これらの例として、酢酸、アクリル酸、ギ酸、クエン酸、シュウ酸、乳酸、マレイン酸、プロピオン酸、マロン酸、酪酸等がある。

【0030】本発明の金属接着性が改善されたフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、(a)フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、(b)金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系またはメタクリル系重合体0.5~50重量部、さらに好ましくは、1~20重量部、および(c)メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する有機化合物0.01~5重量部、さらに好ましくは、0.03~

1重量部を含有する。b成分あるいはc成分の添加量が少なすぎる場合、金属とフッ化ビニリデン系樹脂組成物との接着性改善の効果が不十分となり、これらが多すぎる場合、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する機械的性質、耐薬品性、耐溶剤性などが失われてしまう。

【0031】本発明において、特に、接着プロセスが溶液塗布法である場合、フッ化ビニリデン系樹脂が1~15重量%のフッ化ビニリデン系共重合体を含有し、フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、b成分のアクリル系またはメタクリル系重合体の量が0.5~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部、c成分の有機化合物が0.03~1重量部添加されることが望ましい。

【0032】また、上述の方法で金属接着性が改善されたフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、フッ化ビニリデン系樹脂を金属へ接着するに際して、その接着剤として用いることができる。この場合、接着剤に用いるフッ化ビニリデン系樹脂は必ずしも表面層となるフッ化ビニリデ

ン系樹脂と同一の樹脂から構成される必要はない。

【0033】本発明の金属接着性組成物は、溶液プロセスあるいは熔融プロセスにより作製される。溶液プロセスの場合、上記の a、b、c の 3 成分を所定比率で、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒に使用する溶媒の沸点より低い温度で溶かせばよい。熔融プロセスの場合、スクリュ混練機を用いて、a、b、c の 3 成分を所定比率で加熱混練するという従来の方法で製造することができる。ここで、熔融混練の方法としては従来公知の方法を用いることができ、例えば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、一軸もしくは二軸の押し出し機等を用い、通常 100～300℃、好ましくは組成にもよるが 150～260℃の温度で熔融混練して樹脂組成物が得られる。

【0034】本発明で接着する基材として用いる金属材料の例としては、鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、鉛、銀、クロム、各種合金などが挙げられ、それらの形は特に限定されない。

#### 【0035】

【作用】以上説明したように、本発明により、フッ化ビニリデン系樹脂と金属材料との接着を容易に改善でき、金属材料とフッ化ビニリデン系樹脂との複合材料を容易に得ることが可能となる。この方法で得られる複合材料としては、フィルム、シート、板、パイプ、棒、ストランド、モノフィラメント、繊維など様々な形状のものが可能であり、作製手法としては、カレンダー加工、押出ラミネーション、多層射出、流動浸漬塗装、デッピング、スプレー塗装、熔融プレスなどがある。また、本発明の方法は、フッ化ビニリデン系樹脂を溶媒に溶解あるいは分散して用いるフッ素系塗料やフッ化ビニリデン系樹脂による電線被覆にも利用できる。

【0036】さらに、本発明のポリフッ化ビニリデン系樹脂の金属基材への接着方法は、集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極構造体の製造に応用することができ、これにより電極活性物質と集電体との接着性が改善され、電池の製造の途中での電極活性物質の集電体からの脱落を防止できるばかりでなく、最終的にサイクル特性が改善された電池用電極が得られるようになる。特に、非水系の二次電池、例えば、リチウムイオン二次電池の電極の結着剤として有用である。

【0037】この場合、電極の集電体としては、金属箔、金属メッシュ、三次元多孔体等があるが、この集電体に用いる金属としては、リチウムと合金ができ難い金属が望ましく、特に、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガンが単独、あるいはこれらの合金が用いられる。

【0038】電極活性物質のうち負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングし得る材料であればよい。このような材料として、石油系コークスや炭素系コークスなどのコークス材料、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、グラファイト、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子を非酸化性雰囲気中で焼成して得られる有機高分子焼成体等の炭素質材料がある。また、これらに酸化銅を添加する場合もある。

【0039】また、正極活性物質としては、上述の一般に使用されるものであり、特に限定されない。さらに、これに導電体を添加してもよい。

【0040】電極を作製するプロセス例として、所定量の電極活性物質、および結着剤として (a) 上記のフッ化ビニリデン系樹脂、(b) 金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有する上述のアクリル系またはメタクリル系重合体、および (c) メルカプト基、チオエーテル基、カルボン酸基、およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する上述の有機化合物を溶媒の存在下で混練して得られたスラリーを電極集電体に塗布した後、乾燥後、必要に応じてプレスして電極が得られる。この場合、スラリーを塗布後、必要に応じて、60～250℃、さらに望ましくは 80～200℃で、1 分間～10 時間、加熱処理することが望ましい。電極構成物質層には、必要に応じて、導電性付与剤やその他添加剤（酸化銅等）等を添加してもよい。

【0041】ここで、電極集電体に塗布するスラリーを得るために用いられる溶媒としては、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒や水であればよく、これらを単独で用いても、混合して用いてもよい。これらのうち、N-メチルピロリドンが特に好んで用いられる。また、必要に応じて分散剤を添加してもよい。この場合、ノニオン系の分散剤が好んで用いられる。

【0042】また、電極活性物質に添加する結着剤 (a 成分と b 成分の合計) の量は、電極活性物質 100 重量部に対して、1～50 重量部であることが望ましく、さらに望ましくは 3～40 重量部である。この添加量の最適量は電池や電極の型によって異なる。a、b、c 成分の相互の比率は、上述の如くである。

【0043】好ましい a 成分のフッ化ビニリデン系樹脂は、電池や電極に要求される性質によって異なり、フッ化ビニリデン単独重合体、上述のフッ化ビニリデン系共重合体、あるいはフッ化ビニリデン単独重合体 1～99 重量%とフッ化ビニリデン系共重合体樹脂 99～1 重量%からなる混合物から選択される。例えば、電極に柔軟性が必要な薄型電池や角型電池の場合、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体などのフッ化ビニ



リデン系共重合体やこのようなフッ化ビニリデン系共重合体とフッ化ビニリデン系単独重合体との混合物が好んで用いられ、柔軟性がそれほど必要とされない場合は、フッ化ビニリデン系単独重合体が好んで用いられる。本発明の方法は、いずれのフッ化ビニリデン系樹脂を用いた場合においても、集電体と電極活性層との接着を高めるのに有効である。特に、a成分が、フッ化ビニリデン単独重合体80～99重量%とフッ化ビニリデン系共重合体樹脂20～1重量%の混合物の場合、リチウム電池に通常用いられるカーボネート系溶媒に対する膨潤性は、フッ化ビニリデン単独重合体と同程度であり、柔軟性はフッ化ビニリデン単独重合体に比べ改善されるので、液体型リチウム電池に好んで使用される。

【0044】以上の様にして作製された負極構造体と陽極構造体とを、透液性のセパレータ（例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレン製の多孔性フィルム）を間に介して、配置し、これに非水系の電解液を含浸せしめることにより非水系二次電池が形成される。また、両面に活性層が形成された負極構造体／セパレータ／両面に活性層が形成された正極構造体／セパレータからなる積層体をロール状（渦巻状）に巻回して得られる構造体を有底の金属ケーシングに収容し、負極を負極端子に、正極を正極端子に接続し、電解液を含浸せしめた後、ケーシングを封止することにより筒状の二次電池が得られる。

【0045】ここで使用される電解液としては、例えば、リチウムイオン二次電池の場合、電解質としてのリチウム塩を1M程度の濃度で非水系有機溶媒に溶解したものが用いられる。ここで、リチウム塩として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{Li}[(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$  などがある。また、非水系有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが単独であるいは二種類以上を混合して用いられる。

【0046】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

【0047】

【実施例】

【実施例1】900gのN-メチルピロリドン（NMP）中に、フッ化ビニリデン単独重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー461（230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.03g/10分、23℃での曲げ弾性率が1500MPa）を97g、カルボン酸無水物基が導入されたポリメタクリル酸メチル（住友化学工業（株）製、スミベックスTR）を3g、および2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジンを0.3g溶解してなる溶液（S-1）を、厚さ1mmの

アルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥を行なった。

【0048】得られたポリマー塗布面を1mm間隔でカットし、基盤目試験（JIS K5400 6・15に準ずる）を行なったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらにテープ剥離試験を行なったところ、付着残留率は、アルミニウム板上では85%、銅板上では100%であった。上記のフッ化ビニリデン系樹脂組成物と金属板との接着性が良好であることが確認された。また、エチレンカーボネート中、60℃で72時間浸漬後のポリマー層の溶媒膨潤度は24%であり、フッ化ビニリデン単独重合体に対する値と同程度であった。

【0049】

【実施例2】実施例1において、フッ化ビニリデン系樹脂として、カイナー461の代わりにフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー2801（六フッ化プロピレン含量率10重量%、230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.2g/10分、23℃での曲げ弾性率が600MPa）を用いた他は、実施例1と同様にNMP溶液（S-2）を作製した。同様の基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では90%、銅板上では100%の付着残留率であった。

【0050】

【実施例3】900gのNMP中に、フッ化ビニリデン単独重合体であるエルフ・アトケム社製のカイナー301F（230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.03g/10分）を87g、実施例2記載のフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体カイナー2801を10g、実施例1記載のスミベックスTRを3g、および2,4,6-トリメルカプト-1,3,5-トリアジンを0.1g溶解してなる溶液（S-3）を、厚さ1mmのアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥を行なった。

【0051】得られたポリマー塗布面を1mm間隔でカットし、基盤目試験（JIS K5400 6・15に準ずる）を行なったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらにテープ剥離試験を行なったところ、付着残留率は、アルミニウム板上と銅板上いずれにおいても、100%であった。上記のフッ化ビニリデン系樹脂組成物と金属板との接着性が良好であることが確認された。また、エチレンカーボネート中、60℃で72時間浸漬後のポリマー層の溶媒膨潤度は26%であり、純粋なカイナー301Fに比べやや増加したが、大きな変化は見られなかった。

【0052】

【実施例4】900gのNMP中に、カイナー301F

を48g、実施例2記載のフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体カイナ-2801を48g、実施例1記載のスピベックスTRを4g、および2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンを0.6g溶解して、溶液(S-4)を調製した。実施例3と同様にして行った基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験でも、アルミニウム板上および銅板とも100%の付着残留率であった。

#### 【0053】

【実施例5】実施例3において、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンを3-メルカプトプロピオン酸に代えた他は、実施例3と同様にNMP溶液(S-5)を調製した。同様の基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では95%、銅板上では100%の付着残留率であった。

#### 【0054】

【実施例6】実施例3において、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンをカルボキシエチルチオコハク酸無水物に代えた他は、実施例3と同様にNMP溶液(S-6)を作製した。同様の基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験でも、アルミニウムおよび銅板とも100%の付着残留率であった。

#### 【0055】

【実施例7】実施例3において、金属に対して結合性あるいは親和性を示す官能基を有するアクリル系重合体として、無水マレイン酸、N-メチルジメチルグルタリミド、カルボン酸含有モノマー、およびメタクリル酸メチルからなる共重合体(ローム・アンド・ハース社製、PARALOID EXL4151)を用いた他は、実施例3と同様にNMP溶液(S-7)を作製した。同様の基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験でも、アルミニウムおよび銅板とも100%の付着残留率であった。

#### 【0056】

【実施例8】実施例3において、金属に対して結合性あるいは親和性を有する官能基を持つアクリル系重合体として、エポキシ変成ポリメタクリル酸メチルがグラフトされたポリメタクリル酸メチル(東亜合成化学工業(株)、レザダGP-301)を用いた他は、実施例3と同様にNMP溶液(S-8)を作製した。同様の基盤目試験の結果、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも100%、さらに、テープ剥離試験でも、アルミニウムおよび銅板とも100%の付着残留率であった。

#### 【0057】

【実施例9】負極活性物質担持体として石炭ピッチコークスをボールミルで粉碎したもの100gを実施例1で得られたNMP溶液(S-1)100g中に分散させてスラリー(ペースト)状にした。このスラリーを、集電体としての厚さ20 $\mu$ mの銅箔の片面に塗布し、130℃で15分間乾燥し、厚さ110 $\mu$ m、幅20mmの電極構造体(負極として用いられる)を作製した。

【0058】この電極表面の電極活性層に粘着テープを接着し、引っ張り試験機により集電体と電極活性層との接着強度を測定したところ185g/cmであった。また、剥がした後、集電体上にかんりの電極活性物質の付着残留物が認められた、電極活性物質と集電体との接着性が非常に良好であることが確認された。さらに、直径1mmのシリンダーにロール状に巻き付けて行う接着性試験において、電極活性層の剥離は全く認められず、この後、電極をエチレンカーボネート中に浸漬し、60℃で3日間放置しても電極活性層の剥離は全く認められなかった。

#### 【0059】

【実施例10】実施例9において、NMP溶液に実施例2で得られたS-2を用いた他は、実施例9と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は190g/cmであり、その他の試験においても良好な接着性が確認された。

#### 【0060】

【実施例11】実施例9において、NMP溶液に実施例3で得られたS-3を用いた他は、実施例9と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は300g/cmであり、その他の試験においても良好な接着性が確認された。

#### 【0061】

【実施例12】正極活性物質としてのLiCoO<sub>2</sub>を9g、導電剤としてのグラファイトを6g、および結着剤として実施例3で得られたNMP溶液(S-3)を100g混合スラリー(ペースト)状にした。このスラリーを、集電体としての厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の片面に塗布し、130℃で15分間乾燥し、厚さ100 $\mu$ m、幅20mmの電極構造体(正極として用いられる)を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は230g/cmであり、その他の試験においても良好な接着性が確認された。

#### 【0062】

【比較例1】900gのNMPに、ポリフッ化ビニリデン(カイナ-301F)を100g溶解してなる溶液(S-9)を厚さ1mmのアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で1時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例1と同様に基盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板と

も 20%以下であった。さらにテープ剥離試験を行ったところ、ポリマー層は全て剥がれた。また、金属板から剥がしたポリマーを用い実施例 1 と同様の方法で測定したエチレンカーボネートでの膨潤度は 23%であった。

#### 【0063】

【比較例 2】900 g の NMP に、ポリフッ化ビニリデン（カイナール 461）を 97 g および実施例 1 記載の スミペックス TR を 3 g 溶解してなる溶液（S-10）を厚さ 1 mm のアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で 1 時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例 1 と同様に基盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも 100%であったが、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では約 50%、銅板上では約 80%の付着残留率であった。また、実施例 1 と同様の方法で測定したポリマー層のエチレンカーボネートでの膨潤度は 24%であった。

#### 【0064】

【比較例 3】900 g の NMP に、カイナール 461 を 100 g および 2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンを 0.3 g 溶解してなる溶液（S-11）を厚さ 1 mm のアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で 1 時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例 1 と同様に基盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウム板上では約 70%、銅板上では約 90%の付着残留率であったが、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では約 30%、銅板上では約 50%の付着残留率であった。また、実施例 1 と同様の方法で測定したポリマー層のエチレンカーボネートでの膨潤度は 23%であった。

#### 【0065】

【比較例 4】900 g の NMP に、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体（カイナール 2801）を 97 g および スミペックス TR を 3 g 溶解してなる溶液（S-12）を厚さ 1 mm のアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で 1 時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例 1 と同様に基盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも 100%であったが、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では約 70%、銅板上では約 90%の付着残留率であった。また、実施例 1 と同様の方法で測定したポリマー層のエチレンカーボネートでの膨潤度は 42%であった。

#### 【0066】

【比較例 5】900 g の NMP に、カイナール 301F を 87 g、カイナール 2801 を 10 g、および スミペックス TR を 3 g 溶解してなる溶液（S-13）を厚さ 1 mm のアルミニウム板および銅板に塗布し、120℃で 1

時間放置し、さらに減圧乾燥を行なった。このポリマー塗布層に対する接着性試験として、実施例 1 と同様に基盤目試験を行ったところ、ポリマー塗布層の付着残留率は、アルミニウムおよび銅板とも 100%であったが、テープ剥離試験では、アルミニウム板上では約 80%、銅板上では約 100%の付着残留率であった。また、実施例 1 と同様の方法で測定したポリマー層のエチレンカーボネートでの膨潤度は 26%であった。

#### 【0067】

【比較例 6】実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 1 で得られた S-9 を用いた他は、実施例 9 と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は 35 g/cm と低い値であった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、電極活性層の剥離が認められ、60℃のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、かなりの電極活性層の剥離が起こった。

#### 【0068】

【比較例 7】実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 2 で得られた S-10 を用いた他は、実施例 9 と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は 70 g/cm とそれほど高い値は得られなかった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、電極活性層の剥離が認められ、60℃のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、かなりの電極活性層の剥離が起こった。

#### 【0069】

【比較例 8】実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 3 で得られた S-11 を用いた他は、実施例 9 と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は 76 g/cm とそれほど高い値は得られなかった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、僅かではあるが電極活性層の剥離が認められ、60℃のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、一部の電極活性層の剥離が起こった。

#### 【0070】

【比較例 9】実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 4 で得られた S-12 を用いた他は、実施例 9 と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は 80 g/cm とそれほど高い値は得られなかった。また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験においては、僅かではあるが電極活性層の剥離が認められ、60℃のエチレンカーボネート中への浸漬試験では、一部の電極活性層の剥離が起こった。

#### 【0071】

【比較例 10】実施例 9 において、NMP 溶液に比較例 5 で得られた S-13 を用いた他は、実施例 9 と同様に電極構造体を作製した。集電体と電極活性層との接着強度は 210 g/cm とかなり高い値が得られたが、溶液 S-3 を用いた実施例 11 での結果には及ばなかった。

また、直径 1 mm のシリンダーによるロール巻き付試験と 60℃ のエチレンカーボネート中への浸漬試験においては、電極活性層の剥離はほとんど認められなかったが、実施例 11 に比べると電極構造体製造における安定性が不十分であった。

# 【0072】

【発明の効果】本発明により、フッ化ビニリデン系樹脂が本来有する耐溶剤性や機械的・熱的性質を損なわずに、しかも、簡便な方法で金属接着性フッ化ビニリデン\*

\*系樹脂組成物を得ることが可能となる。本発明の金属接着性フッ化ビニリデン系樹脂組成物を電池の電極の結着剤に使用すれば、電極活性物質と集電体との接着強度が強い電極構造体の作製が可能となる。これにより、電池製造時における電極活性物質と集電体との剥離を防止できるばかりでなく、充放電の繰り返しにより放電容量が劣化しない二次電池が得られる。本発明の方法は、特に、リチウムイオン二次電池など非水系の二次電池に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

B

4/04

4/04

A

4/62

4/62

Z

// (C 0 8 L 27/16

33:06)